

PCT/JP 2004/014725

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 2月10日

REC'D 09 DEC 2004

出願番号  
Application Number: 特願2004-033466  
[ST. 10/C]: [JP 2004-033466]

WIPO PCT

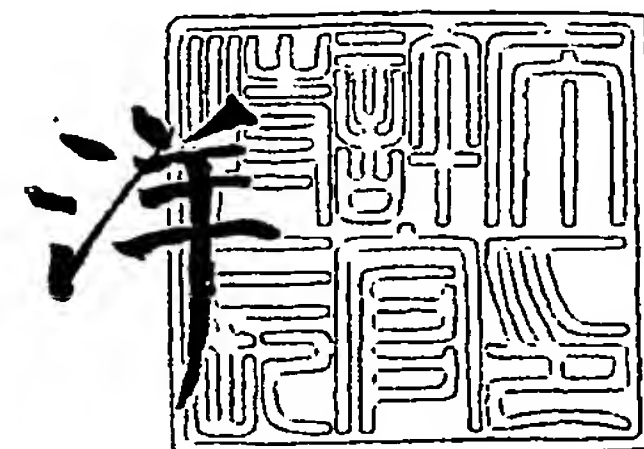
出願人  
Applicant(s): 住友チタニウム株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P3454AP807  
【提出日】 平成16年 2月10日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿  
【国際特許分類】 C22C 14/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 小笠原 忠司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 山口 誠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 堀 雅彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 上西 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 岳下 勝則  
【特許出願人】  
    【識別番号】 397064944  
    【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100123467  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳館 隆彦  
    【電話番号】 06-6201-3851  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-352661  
    【出願日】 平成15年10月10日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 233527  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0216663

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl<sub>2</sub> を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中の Ca に TiCl<sub>4</sub> を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中に Ti 粒又は Ti 合金粒を生成させる還元工程と、前記 Ti 粒又は Ti 合金粒の生成に使用された熔融塩を前記反応容器の外へ抜き出す排出工程と、前記反応容器内又は反応容器外で前記 Ti 粒又は Ti 合金粒を熔融塩から分離する Ti 分離工程と、前記反応容器外へ抜き出された熔融塩を電気分解して Ca を生成させる電解工程と、前記電気分解により生成された Ca を単独又は熔融塩と共に前記反応容器内へ導入する戻し工程とを含むことを特徴とする Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 2】

前記戻し工程では、電気分解により生成された Ca を熔融塩に溶解させて前記反応容器内へ導入する請求項 1 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 3】

前記排出工程では、反応容器内に生成された Ti 粒又は Ti 合金粒を前記熔融塩と共に反応容器外へ抜き出し、前記 Ti 分離工程では、反応容器外へ抜き出された熔融塩から前記 Ti 粒又は Ti 合金粒を分離し、前記電解工程では、前記 Ti 粒又は Ti 合金粒が分離除去された熔融塩を電気分解する請求項 1 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 4】

前記電解工程で副生する Cl<sub>2</sub> を TiO<sub>2</sub> に反応させて TiCl<sub>4</sub> を生成する塩化工程を含み、塩化工程で生成された TiCl<sub>4</sub> を反応容器内での Ti 又は Ti 合金の生成反応に使用する請求項 1 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 5】

前記熔融塩は、CaCl<sub>2</sub> 及び NaCl を含む混合熔融塩である請求項 1 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 6】

前記混合熔融塩は、融点が 600℃以下となる比率で CaCl<sub>2</sub> 及び NaCl を含み、少なくとも前記還元工程では、その混合熔融塩を融点以上かつ 600℃以下に保持する請求項 5 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 7】

前記反応容器から抜き出した熔融塩を、前記電解工程へ供給する前に 600℃超に保持して Na を生成させ、生成した Na を分離除去する Na 分離工程を含む請求項 6 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 8】

前記 Na 分離工程は、前記 Ti 分離工程を兼ねる請求項 7 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 9】

前記 Na 分離工程で熔融塩から分離された Na を還元工程へ供給する請求項 7 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 10】

前記 TiCl<sub>4</sub> を含む金属塩化物は、TiCl<sub>4</sub> 及び他の金属塩化物を含む混合物である請求項 1 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 11】

反応容器内の熔融塩上に Ca を含む熔融金属を保持することにより、その熔融金属から下方の熔融塩へ Ca を供給する請求項 1 に記載の Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【請求項 12】

前記 Ca を含む熔融金属は、Ca 及び Mg を含む溶融合金である請求項 11 に記載の Ca

a 源の循環による T i 又は T i 合金の製造方法。

【請求項 1 3】

前記還元工程では、 $TiCl_4$  を含む金属塩化物を熔融塩中に供給する請求項 1 に記載の C a 源の循環による T i 又は T i 合金の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $TiCl_4$  を含む金属塩化物を Ca により還元処理して金属 Ti 又は Ti 合金を製造する Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法に関し、更に詳しくは、 $CaCl_2$  を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を Ca 供給源として循環使用することにより、金属 Ti 又は Ti 合金を経済的に製造する Ca 源の循環による Ti 又は Ti 合金の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属 Ti の工業的な製法としては、 $TiCl_4$  を Mg により還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属 Ti が製造される。還元工程では、反応容器内で Ti 原料である  $TiCl_4$  が Mg により還元され、スポンジ状の金属 Ti が製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属 Ti から未反応の Mg 及び副生物である  $MgCl_2$  が除去される。

【0003】

還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に熔融 Mg を充填し、その液面に上方から  $TiCl_4$  の液体を供給する。これにより、熔融 Mg の液面近傍で  $TiCl_4$  が Mg により還元され、粒子状の金属 Ti が生成する。生成した金属 Ti は逐次下方へ沈降する。これと同時に、熔融  $MgCl_2$  が液面近傍に副生するが、熔融  $MgCl_2$  の比重は熔融 Mg の比重より大きい。この比重差のため、副生した熔融  $MgCl_2$  が下方に沈降し、代わりに熔融 Mg が液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融 Mg が供給され続け、反応が継続される。

【0004】

クロール法による金属 Ti の製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。その上、 $TiCl_4$  の供給速度を上げることが困難なことも、製造コストが嵩む原因の一つになっている。 $TiCl_4$  の供給速度が制限される理由としては次の 3 つが考えられる。

【0005】

クロール法での生産性を高めるには、Ti 原料である  $TiCl_4$  の供給速度、即ち熔融 Mg の液面への単位面積・単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、熔融 Mg の液面で起こる還元反応の奪熱が間に合わなくなるため、反応によって液面で生成された熔融  $MgCl_2$  の温度が上昇し、その比重が小さくなって Mg の比重に近づく。このこともあって前述した比重差置換の速度が間に合わなくなり、液面に  $MgCl_2$  が残ってこれに  $TiCl_4$  が供給されるようになるため、 $TiCl_4$  の利用効率が下がる。その結果、供給原料が未反応の  $TiCl_4$  ガスや  $TiCl_3$  などの未反応生成ガス（これらを未反応ガスという）となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Ti 原料である  $TiCl_4$  の供給速度には限界がある。

【0006】

$TiCl_4$  の供給速度を大きくすると、液面より上方の容器内面における Ti 析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて熔融 Mg の液面を断続的に上昇させるため、容器上部内面における析出 Ti が、還元反応の後半では熔融 Mg に漬かり、Mg 液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$  の供給速度を制限し、容器上部内面における Ti 析出を抑制することが必要となる。容器上部内面における Ti 析出を抑制するための別の対策が特許文献 1 により提示されているが、十分ではない。

【0007】

【特許文献 1】 特開平 8-295995 号公報

【0008】



クロール法では又、反応容器内の熔融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱エリアが狭い。そのため、高速でTiCl<sub>4</sub>を供給すると、冷却が間に合わなくなる。これも、TiCl<sub>4</sub>の供給速度が制限される大きな理由である。

## 【0009】

TiCl<sub>4</sub>の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成され、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性（粘着性）のため、生成されたTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度により焼結して粒成長し、微粉として反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのはまさにこのためである。

## 【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、TiCl<sub>4</sub>の還元剤としてMg以外に例えばCaの使用が可能ながことが特許文献2に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内にCaCl<sub>2</sub>の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶解させると共に、下方からTiCl<sub>4</sub>ガスを供給して、CaCl<sub>2</sub>の熔融塩中で溶解CaとTiCl<sub>4</sub>を反応させる方法が特許文献3に記載されている。

## 【0011】

【特許文献2】 米国特許第2205854号明細書

## 【0012】

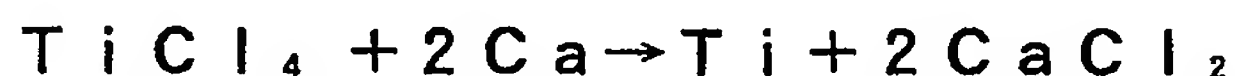
【特許文献3】 米国特許第4820339号明細書

## 【0013】

Caによる還元では、化学式1の反応により、TiCl<sub>4</sub>から金属Tiが生成され、それと共にCaCl<sub>2</sub>が副生する。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的にはTiCl<sub>4</sub>の還元剤に適している。特に、特許文献3に記載された方法では、Caを熔融CaCl<sub>2</sub>中に溶解させて使用する。熔融CaCl<sub>2</sub>中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面にTiCl<sub>4</sub>を供給する場合と比べて反応場が広がり、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Ti原料であるTiCl<sub>4</sub>の供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

## 【0014】

【化1】



## 【0015】

しかしながら、特許文献3に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。なぜなら、CaCl<sub>2</sub>の熔融塩中にCaを溶解させるために、金属Caの粉末を使用するからである。即ち、金属Caの粉末は極めて高価であるため、製造コストは、TiCl<sub>4</sub>の供給速度が制限されるクロール法よりも高価となるのである。

## 【0016】

更に別のTi製造方法としては、特許文献4に記載されたオルソンの方法がある。これは、TiCl<sub>4</sub>を経由せず、TiO<sub>2</sub>をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一つである。酸化物直接還元法は高能率であるが、高純度のTiを製造するのには適さない。なぜなら、高純度のTiO<sub>2</sub>を使用しなければならないからである。

## 【0017】

【特許文献4】 米国特許第2845386号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0018】

本発明の目的は、高純度の金属  $Ti$  又は  $Ti$  合金を高効率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記目的を達成するために、本発明者らは、 $TiCl_4$  の  $Ca$  還元が不可欠であると考え、特許文献3に記載されたような  $CaCl_2$  の熔融塩中に溶解する  $Ca$  の利用を企画した。この場合、還元反応容器中では、前記した化学式1の反応の進行に伴い、熔融塩中の  $Ca$  が消費され、これを補うために、特許文献3に記載された方法では、金属  $Ca$  の粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。

【0020】

本発明者らは、 $Ca$  還元による  $Ti$  製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される熔融塩中の  $Ca$  を経済的に補充する必要があると考え、その補充手段として、熔融塩を循環させ、その途中で熔融塩中の  $Ca$  を増量する方法を案出した。即ち、還元反応容器内の還元反応で  $Ca$  が消費された熔融塩を反応容器から抜き出し、反応容器の外で電気分解によりその熔融塩中に  $Ca$  を生成させ、その  $Ca$  を単独又は熔融塩と共に再び還元反応容器に戻す  $Ca$  源の循環サイクルにより、系外からの金属  $Ca$  の補充なしに極めて経済的に金属  $Ti$  を製造することができる。

【0021】

特に、電気分解により生成した  $Ca$  を熔融塩と共に還元反応容器へ戻す場合は、 $Ca$  を独立して取り出す手間も不要となり、経済性がより一層向上する。なぜなら、 $Ca$  は固体として独立に抽出する場合、非常な困難を伴うが、熔融塩中に  $Ca$  を生成するだけであれば比較的容易であるからである。

【0022】

本発明はかかる考察を基礎として開発されたものであり、 $Ca$  による還元反応を用いた  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法であって、 $CaCl_2$  を含み且つ  $Ca$  が溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中の  $Ca$  に  $TiCl_4$  を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中に  $Ti$  粒又は  $Ti$  合金粒を生成させる還元工程と、前記  $Ti$  粒又は  $Ti$  合金粒の生成に使用された熔融塩を前記反応容器の外へ抜き出す排出工程と、前記反応容器内又は反応容器外で前記  $Ti$  粒又は  $Ti$  合金粒を熔融塩から分離する  $Ti$  分離工程と、前記反応容器外へ抜き出された熔融塩を電気分解して  $Ca$  を生成させる電解工程と、前記電気分解により生成された  $Ca$  を単独又は熔融塩と共に前記反応容器内へ導入する戻し工程とを含むことを特徴とする  $Ca$  源の循環による  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法を要旨とする。

【0023】

$Ca$  による還元反応を用い且つ  $Ca$  源を循環させる本発明の  $Ti$  又は  $Ti$  合金の製造方法は、その着想から開発、完成に深く関与した4名「小笠原、山口、市橋、金澤」のイニシャルをとり、「OYIK法（オーイック法）」と命名されている。

【0024】

電解工程で生成された  $Ca$  を反応容器内へ導入する際の  $Ca$  形態としては、 $Ca$  が溶解した熔融塩が最も合理的であるが、 $Ca$  が混合した熔融塩や両者の混合体でもよく、更には金属  $Ca$ （熔融  $Ca$ 、固体  $Ca$  を問わず）の単体や、金属  $Ca$  と熔融塩（ $Ca$  の溶解、非溶解を問わず）の混合物でもよい。また、熔融塩については、後で詳しく説明するが、熔融  $CaCl_2$  に限らず、 $NaCl$  などの他の塩との混合熔融塩でもよい。

【0025】

OYIK法（オーイック法）の典型的な形態では、 $CaCl_2$  を含み且つ  $Ca$  が溶解した熔融塩が還元工程、電解工程を循環する。ちなみに、 $CaCl_2$  は単独では融点が約  $780^{\circ}C$  であり、その熔融塩には約 1.5% の  $Ca$  が溶解可能である。還元工程では、このような熔融塩中に溶解する  $Ca$  による還元反応により、反応容器内に  $Ti$  又は  $Ti$  合金が生成される。還元反応に伴って反応容器内の熔融塩中の溶解  $Ca$  が消費され、同時に  $CaCl_2$  が副生する。つまり溶解  $Ca$  濃度が低下し、 $CaCl_2$  が増加する。

【0026】

還元反応に伴ってCa濃度が低下した熔融塩は、電解工程で電気分解され、Caを生成補充する。つまり、 $\text{CaCl}_2$  が分解し、溶解Ca濃度が上昇する。こうしてCa濃度が回復した熔融塩が還元工程に戻され、これが繰り返されることにより、Ti又はTi合金が製造される。ここでCaに関して生じる現象は、基本的に循環過程での熔融塩中の溶解Ca濃度の増減だけであり、Caを単独で抽出したり補充したりする操作を必要としない。従って、高純度の金属Ti又はTi合金が高効率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造される。

#### 【0027】

また、 $\text{CaCl}_2$  を含む熔融塩中でCa還元によるTi粒の生成が行われることから、還元反応場が拡がり、同時に発熱領域も広がる。更に、 $850^\circ\text{C}$ での蒸気圧はMgが50 mmHg (6.7 kPa)であるのに対し、Caは2 mmHg (0.3 kPa)と極めて小さい。この蒸気圧の違いのため、容器上部内面へのTi析出量はMgに比べてCaの方が格段に少ない。

#### 【0028】

かくして、OYIK法（オーイック法）においては、 $\text{TiCl}_4$  供給速度の大幅増大も可能になる。その上、CaはMgより濡れ性（粘着性）が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaが $\text{CaCl}_2$  に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少ない。このため、生成Tiを粉末状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTi粉末製造の操作も可能になる。

#### 【0029】

OYIK法（オーイック法）においては、反応容器内の熔融塩上に熔融Ca液を保持することを妨げない。むしろ、熔融塩上に熔融Ca液を保持することにより、Ca層から下方の熔融塩層へCaを供給でき、反応効率を上げることが可能となる。また、その熔融塩中でも還元反応が可能となり、この点からも反応効率を上げることが可能となる。

#### 【0030】

熔融塩上に熔融Ca液を保持する場合、熔融塩をCaの融点である $838^\circ\text{C}$ 以上に維持することが望まれる。Ca層を熔融状態に維持するためには熔融塩の温度を $838^\circ\text{C}$ 以下に下げることができないが、Caに他のアルカリ土類金属やアルカリ金属を混合することで、そのCa層の融点を下げることができる。例えばCaはMgと混合することで融点を $516^\circ\text{C}$ まで下げることができる。CaとMgの混合物から熔融塩へはCaしか溶解せず、Mgは殆ど溶解しないため、CaにMgを加えた熔融金属を使用する場合でも、熔融塩中に溶解したCaが $\text{TiCl}_4$  を還元するという、本発明のTi生成反応を進行させることができる。従って、この方法により、熔融塩を低温に維持しつつ本発明を実施することができる。

#### 【0031】

熔融塩への $\text{TiCl}_4$  の供給形態としては、 $\text{TiCl}_4$  を熔融塩中へガス状態で直接供給するのが、熔融塩中のCaに対する $\text{TiCl}_4$  の接触効率が高いことから特に好ましいが、熔融塩の表面に $\text{TiCl}_4$  を供給したり、熔融塩上に保持された熔融Ca液の液面や液中に $\text{TiCl}_4$  の液体やガスを供給することも可能である。熔融塩上に保持された熔融Ca液の液面に $\text{TiCl}_4$  の液体を供給した場合、熔融塩中のCaを利用することにより、熔融Ca層から熔融塩層にかけて反応が継続し、 $\text{TiCl}_4$  の供給速度増大により比重差置換が間に合わなくともTi生成を継続でき、未反応ガスの発生も抑制できる。即ち、熔融塩上に熔融Ca液を、熔融塩中のCaを利用できる程度に薄く保持した状態であれば、熔融Ca液の液面のみへの $\text{TiCl}_4$  供給も可能である。

#### 【0032】

そして更に、 $\text{TiCl}_4$  の供給に関して、 $\text{TiCl}_4$  のCa還元法では、Mg還元によるクロール法と比べて、次のような興味ある事実も判明した。

#### 【0033】

Mg還元を用いるクロール法では、熔融Mg液の液面に $\text{TiCl}_4$  の液体を供給するが、過去には反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中に $\text{TiCl}_4$  のガスを供給することも



考えられた。しかし、前述したとおり、Mgの蒸気圧が大きいため、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、 $TiCl_4$ と反応して供給管を閉塞させてしまう。また、熔融Mg $Cl_2$ 液中に $TiCl_4$ のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、 $TiCl_4$ のバブリングにより熔融物が攪拌され、供給ノズルに熔融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、熔融Mg $Cl_2$ 液中に $TiCl_4$ を供給しても、その熔融液中にMgが殆ど溶解しないため、Ti析出反応が起こりにくい。

#### 【0034】

これに対し、 $TiCl_4$ のCa還元法では、熔融塩中に $TiCl_4$ のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生しにくい。このため、熔融塩中への $TiCl_4$ ガスの供給が可能であり、熔融Ca液中への $TiCl_4$ ガスの供給も可能である。ノズルが閉塞しにくい理由としては、熔融Caの蒸気圧が小さいことの関与も考えられる。

#### 【0035】

即ち、 $TiCl_4$ のCa還元法であるOYIK法（オーイック法）においては、 $TiCl_4$ を熔融塩中へガス状態で直接供給するのが特に好ましいが、実際の操業上もこの供給形態が問題なく可能なのである。また、熔融塩の液面に $TiCl_4$ を供給したり、熔融塩上に保持された熔融Ca液の液面や液中に $TiCl_4$ の液体やガスを供給することも妨げないが、これらの供給形態も問題なく可能である。

#### 【0036】

熔融塩中に生成したTi粒の取り扱いに関しては、反応容器内で熔融塩から分離することも可能であるが、その場合はバッチ方式となる。生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、熔融塩と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で熔融塩からのTi粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を熔融塩から簡単に分離することができる。

#### 【0037】

OYIK法（オーイック法）においては、熔融塩中にTiが生成すると同時に、Ca $Cl_2$ が副生する。熔融塩上に保持された熔融Ca液でTiが生成するときもCa $Cl_2$ が副生する。このため、反応容器内でのCa $Cl_2$ の副生にしたがって容器内の熔融塩を容器外へ抜き出すのが好ましく、Tiの生成に使用された後の段階、即ち熔融塩中に溶解したCaが消費された段階で抜き出すのが特に好ましい。

#### 【0038】

反応容器外へ抜き出された熔融塩の取り扱いについては、熔融塩中のCa $Cl_2$ をCaと $Cl_2$ とに電気分解し、電気分解で生成されたCaを反応容器内でのTiの生成反応に使用する。また、電気分解で生成された $Cl_2$ を $TiO_2$ に反応させて $TiCl_4$ を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが好ましい。

#### 【0039】

このようなサイクルを構成することにより、購入すれば高価なCaを何度でも還元剤として繰り返し使用することができ、生産コストを引き下げることができる。また、 $TiCl_4$ の生成コストを安価に抑えることができる。そして特に注目すべきは、Ca電解製造工程で必ずしも金属Caを単体で取り出す必要がないことによる、Ca製造コストの低減である。

#### 【0040】

即ち、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されてこなかった理由の一つは、Caの電解製造が困難なことである。詳しく説明すると、MgはMg $Cl_2$ を電解して製造されるが、そのMgはMg $Cl_2$ に殆ど溶解しない。このため、生成されたMgは効率よく回収できる。NaもNaClを電解することにより、Mgと同様に効率よく製造できる。一方、CaはCa $Cl_2$ の電解により製造されるが、生成されたCaはCa $Cl_2$ に溶解するため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバックリアクションでCa $Cl_2$ に戻る現象も加わるために、製造効率が悪い。そのため、Caの電解製造では電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高めるなどの技術も用いられるが、それ

でも Ca の製造コストは相当に高い。そのため、Ti 製造における還元剤として使用されてこなかったわけである。

#### 【0041】

しかるに、OYIK 法（オーイック法）においては、Ca が溶解した熔融塩を積極的に使用するので、電解工程で生成される Ca に  $\text{CaCl}_2$  が混在していても何ら問題はなく、Ca だけを完全分離する必要がない。つまり、電解槽から還元反応容器内へ熔融塩ごと Ca を投入すればよい。このため、Ca の電解製造コストを低減できる。また、電極間に隔膜を設置したり、一方向の熔融液流を形成すれば、熔融塩中に溶解した Ca のバックリアクション（生成した Ca が Cl と結合して  $\text{CaCl}_2$  に戻る現象）も抑制できる。

#### 【0042】

OYIK 法（オーイック法）においては、熔融塩として基本的に融点が  $780^\circ\text{C}$  の  $\text{CaCl}_2$  を用いるが、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$  といった 2 元系の熔融塩や、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  といった 3 元系の熔融塩を用いることもできる。即ち、使用する熔融塩については、その温度を下げた方が炉材の耐久性が増すし、液面からの Ca や塩の蒸発を抑制できる。このため、熔融塩の温度は低い方が望ましい。熔融塩の温度を下げることによる炉材面での利点は、還元工程及び電解工程を含む全工程で得られる。加えて、電解工程では、熔融塩の温度が低くなることにより、溶解度や対流、拡散が抑制され、前述した Ca のバックリアクションも抑制される。

#### 【0043】

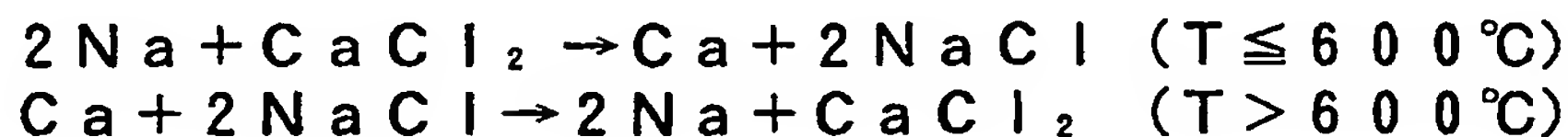
そして、熔融塩の温度を下げるためには、前述したように、熔融塩として、 $\text{CaCl}_2$  と他の塩との混合塩を用いればよいのである。例えば  $\text{NaCl}$  との混合塩にすれば熔融塩の融点を  $500^\circ\text{C}$  程度まで下げることができる。図 6 は  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示している。 $\text{CaCl}_2$  の融点は単独では約  $780^\circ\text{C}$  である。一方、 $\text{NaCl}$  の融点は単独では  $800^\circ\text{C}$  強である。しかし、これらを混合すると、融点が下がり、最低で約  $500^\circ\text{C}$  まで下がる。そして、 $\text{CaCl}_2$  の混合比率が約 30～40% の範囲で、混合塩の融点は  $600^\circ\text{C}$  以下となる。

#### 【0044】

ところが、 $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合熔融塩に関しては、次のような厄介な問題がある。それは、化学式 2 に示すように、熔融塩の温度が  $600^\circ\text{C}$  以下では Ca が生成するが、 $600^\circ\text{C}$  超では Na が生成するという問題である。つまり、 $\text{CaCl}_2$  に  $\text{NaCl}$  を混合して熔融塩の温度を下げて、 $600^\circ\text{C}$  を超える場合は熔融塩中に Na が生成し、Ca は生成しない。このため、 $\text{CaCl}_2$  に  $\text{NaCl}$  を混合して熔融塩の温度を下げる場合は、融点が  $600^\circ\text{C}$  以下になるように  $\text{NaCl}$  を混合し、且つその混合熔融塩の温度を  $600^\circ\text{C}$  以下に管理することが重要となる。さもないと、熔融塩中に溶解 Ca が存在しなくなり、Ca による還元反応が進行しない。

#### 【0045】

##### 【化 2】

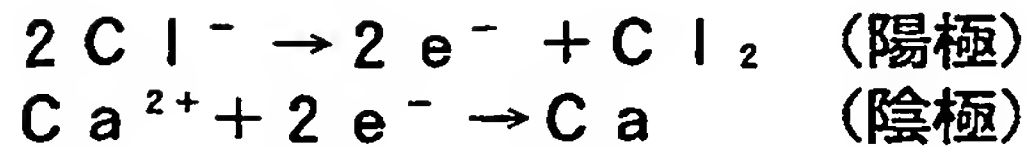


#### 【0046】

熔融塩中に Ca が存在することは、還元工程では不可欠であるが、Ca を補充する電解工程では、逆にこれが災いとなる。即ち、電解工程では、化学式 3 に示す反応が進行するが、陽極の近傍で Ca が存在すると、生成した  $\text{Cl}_2$  と反応して  $\text{CaCl}_2$  に戻るバックリアクションにより、電流効率が低下する。このため、電解槽内を仕切る隔膜の設置等と合わせて、電解工程へ導入する熔融塩中の未反応の Ca を出来るだけ低減することが望まれる。

#### 【0047】

## 【化 3】



## 【0 0 4 8】

ここで、Caは熔融塩に溶解するが、Naは熔融塩に溶解しない。また、熔融塩の温度が600℃を超えると、Caに代わってNaが生成する。この二つの現象を組合せるならば、電解工程へ導入する熔融塩中の未反応Caを低減することが可能になる。即ち、還元反応容器から抜き出した600℃以下の熔融塩を、電解工程へ送る前に一旦600℃超に昇温するのである。そうすると、熔融塩中の未反応CaからNaに変化し、しかも、そのNaは熔融塩から分離した状態になる。このため、Naを熔融塩から分離除去することが可能となり、そのNaを分離してから熔融塩を電解工程へ導入するならば、未反応還元剤がNaの形で除去され、電解工程で熔融塩を再度600℃以下に降温しても、Caの再生成は阻止される。つまり、還元工程と電解工程の間で熔融塩を600℃超に一時的に加熱して、分離析出したNaを除去するならば、その熔融塩中の未反応Caを除去することができるのである。

## 【0 0 4 9】

Ti原料に関しては、基本的にTiCl<sub>4</sub>を使用するが、TiCl<sub>4</sub>と他の金属塩化物を混合して使用することで、Ti合金を製造することも可能である。TiCl<sub>4</sub>も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができるのである。なお、TiCl<sub>4</sub>はガス状で使用するだけでなく液状で使用することも可能である。

## 【発明の効果】

## 【0 0 5 0】

本発明のCa源の循環によるTi又はTi合金の製造方法は、TiCl<sub>4</sub>を還元する方法であるので、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩にTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を反応させて熔融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、Ti原料であるTiCl<sub>4</sub>の供給速度を増大できる。更にTi粒又はTi合金粒を生成することにより、連続的な製法を可能にする。そして何よりも、Ca源を循環させ、その過程で電気分解によりCa濃度を変化させることにより、系外からのCaの補給を不要にし、更にはCaを単独で取り扱う操作も不要にできる。これらにより、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0 0 5 1】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の第1実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

## 【0 0 5 2】

第1実施形態では、還元工程を行う反応容器1と、電解工程を行う電解槽7とが使用される。反応容器1は、Ca供給源としての熔融塩を保持する。この熔融塩は、Caが比較的多量に溶解したCaリッチの熔融CaCl<sub>2</sub>である。CaCl<sub>2</sub>は融点が約780℃であり、その熔融塩はその融点以上に加熱されている。

## 【0 0 5 3】

反応容器1では、容器内の熔融塩中にガス状のTiCl<sub>4</sub>が分散して注入されることにより、これが熔融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により逐次、反応容器1の底に溜まる。

## 【0 0 5 4】

反応容器1の底に溜まるTi粒は、その底に存在する熔融塩と共に、反応容器1から抜



き出され、Ti分離工程に送られる。Ti分離工程では、反応容器1から熔融塩と共に抜き出されたTi粒が熔融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して熔融塩を絞り取る。更に、Ti粒を洗浄する。Ti分離工程で得られたTi粒は熔融されTiインゴットとされる。

#### 【0055】

一方、Ti分離工程でTi粒から分離された熔融塩は使用済みの熔融塩であり、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この熔融塩は、反応容器1から別途抜き出された使用済みの熔融塩と共に、電解槽7へ送られる。

#### 【0056】

電解槽7では、熔融塩である熔融CaCl<sub>2</sub>が陽極8と陰極9の間で電気分解され、陽極8の側でCl<sub>2</sub>ガスが発生し、陰極9の側でCaが生成される。陰極9の側で生成したCaが、陽極8の側で発生したCl<sub>2</sub>ガスと再結合するバックリアクションを防止するために、電解槽7には、陽極8の側と陰極9の側を隔てる隔膜10が設けられている。

#### 【0057】

Ti分離工程からの熔融塩は、陽極8の側に導入される。隔膜10は、例えば多孔質のセラミックスであり、陽極8の側から陰極9の側への熔融塩の流動を許容すると同時に、陰極9の側で生成したCaが陽極8の側へ移動するのを抑制し、バックリアクションを防止する。

#### 【0058】

陰極9の側でCaを生成補充し、Caリッチとなった熔融塩は反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。一方、陽極8の側で発生したCl<sub>2</sub>ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、TiO<sub>2</sub>が塩化处理されることにより、Ti原料であるTiCl<sub>4</sub>が生成される。生成されたTiCl<sub>4</sub>は反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

#### 【0059】

このように、第1実施形態では、熔融塩（Caが溶解した熔融CaCl<sub>2</sub>）が還元工程（反応容器1）、分離工程及び電解工程（電解槽7）を循環し、還元工程（反応容器1）で消費されたCaが電解工程（電解槽7）で補充される操作を繰り返すことにより、還元工程（反応容器1）でTi製造が継続される。つまり、固体Caの補充も取り出しも行うことなく、単なる熔融塩中のCa濃度の操作だけで、Ca還元による高品質なTi粒が連続的に製造されるのである。

#### 【0060】

なお、熔融塩の温度は、いずれの工程でもCaCl<sub>2</sub>の融点（約780℃）より高い温度に管理されている。

#### 【0061】

図2は本発明の第2実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。

#### 【0062】

第2実施形態は、第1実施形態と比べて次の点が相違する。熔融塩としてCaCl<sub>2</sub>とNaClの混合物を使用する。CaCl<sub>2</sub>とNaClは、融点が600℃以下になる比率で混合し、その融点以下、即ち600℃以下の熔融塩とする。より具体的には、還元工程（反応容器1）及び電解工程（電解槽7）では、その混合熔融塩を600℃以下に保持し、Ti分離工程では、その混合熔融塩を600℃超に保持する。

#### 【0063】

還元工程（反応容器1）及び電解工程（電解槽7）で熔融塩の温度を600℃以下に保持する低温還元及び低温電解を行うことにより、炉材の寿命が延び、炉材コストの低減も可能となる。また、熔融塩がCaCl<sub>2</sub>とNaClの混合物であるにもかかわらず、還元剤金属としてCaが発現し（化学式2参照）、還元工程（反応容器1）ではCaによる還元反応が進行し、電解工程（電解槽7）ではCaの生成補充が進行する。

#### 【0064】

CaはMgと比べて反応性が高く、量産ではCaに長期間耐える炉材の開発が重要な技



術課題であるが、低温還元及び低温電解により熔融塩の操業温度が下がることにより、炉材に対する負荷が軽減され、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できる。

#### 【0065】

一方、Ti 分解工程では、反応容器 1 から熔融塩が Ti 粒と共に、また独立に分解槽 1 1 内へ抜き出される。分解槽 1 1 内では、反応容器 1 及び電解槽 7 と異なり、熔融塩の温度が 600℃超に管理される。これにより、熔融塩中の還元剤金属が溶解 Ca（未反応の Ca）から Na に代わる（化学式 2 参照）。Na は Ca と異なり熔融塩に溶解せず、熔融塩上に浮上し、熔融塩から分離する。還元剤金属が除去された熔融塩は電解槽 7 へ送られ、ここで 600℃以下に温度管理されるが、還元剤金属が Na の形で除去されていることにより、Ca は再生成しない。よって、未反応 Ca の混入によるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が防止される。

#### 【0066】

熔融塩から Na の形で分離された還元剤金属は反応容器 1 に戻される。反応容器 1 では、その熔融塩が 600℃以下に冷却されるため、Na が Ca に代わり、Ca が補充される。つまり、ここにおける Ti 分離工程は Na 分離工程を兼ねており、電解工程へ送る熔融塩中の未反応 Ca を Na に変えて除去して、その Ca の電解工程への侵入を阻止すると同時に、その Ca を電解工程を経ずに還元工程へ還流させるのである。これにより、合理的、経済的な操業が可能となる。

#### 【0067】

なお、分解槽 1 1 内の熔融塩の温度を、反応容器 1 及び電解槽 7 と同じ 600℃以下にすることも当然可能であり、その場合は、未反応 Ca の除去ができない反面、炉材の耐久性の面では有利となる。

#### 【0068】

図 3 は本発明の第 3 実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

#### 【0069】

第 3 実施形態では、反応容器 1 の構造が具体的に示されている。ここで使用される反応容器 1 は、鉄からなる円筒形状の密閉容器である。反応容器 1 の天井部には、還元剤である Ca を供給する還元剤供給管 2 が設けられている。反応容器 1 の底部は、生成 Ti 粒の排出を促進するために下方に向かって漸次縮径されたテーパ形状になっており、その下端中心部には、生成された Ti 粒を排出する Ti 排出管 3 が設けられている。

#### 【0070】

一方、反応容器 1 の内側には、熱交換器を内蔵した円筒形状の分離壁 4 が、直胴部内面との間に所定の隙間をあけて配置されている。反応容器 1 の上部には、容器内の  $\text{CaCl}_2$  を側方へ排出する熔融塩排出管 5 が設けられており、下部には、Ti 原料である  $\text{TiCl}_4$  を供給する原料供給管 6 が、容器内中心部に達するように分離壁 4 を貫通して設けられている。

#### 【0071】

操業では、反応容器 1 内に、熔融塩として、例えば Ca が溶解した熔融  $\text{CaCl}_2$  液が保持される。その液面は、熔融塩排出管 5 より高く分離壁 4 の上端より低いレベルに設定される。分離壁 4 の内側では、熔融  $\text{CaCl}_2$  液の上に、Ca を含む熔融金属として、熔融 Ca 液が保持される。

#### 【0072】

そして、この状態で、原料供給管 6 により、分離壁 4 より内側の熔融  $\text{CaCl}_2$  液に、 $\text{TiCl}_4$  を含む金属塩化物として、 $\text{TiCl}_4$  のガスが供給される。これにより、分離壁 4 より内側で、熔融  $\text{CaCl}_2$  液中の Ca により  $\text{TiCl}_4$  が還元され、その熔融  $\text{CaCl}_2$  液中に粒子状の金属 Ti が生成される。

#### 【0073】

熔融  $\text{CaCl}_2$  液中に供給された  $\text{TiCl}_4$  のガスは、多数の気泡となってその熔融  $\text{CaCl}_2$  液中を上昇し、熔融  $\text{CaCl}_2$  液との攪拌を促進することにより、反応効率を高める。

## 【0074】

反応容器1内の分離壁4より内側の熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中に生成された $\text{Ti}$ 粒は、その液中を沈降して容器内の底部に堆積する。堆積 $\text{Ti}$ 粒は、適宜 $\text{Ti}$ 排出管3から熔融 $\text{CaCl}_2$ 液と共に下方に抜き出され、 $\text{Ti}$ 分離工程に送られる。

## 【0075】

分離壁4より内側での還元反応により $\text{Ca}$ を消費された熔融 $\text{CaCl}_2$ は、分離壁4の下方を経由して分離壁4の外側を上昇し、熔融塩排出管5から排出される。排出された熔融 $\text{CaCl}_2$ 液は電解工程へ送られる。

## 【0076】

分離壁4より内側では、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液の上に保持された熔融 $\text{Ca}$ 液から熔融 $\text{CaCl}_2$ 液へ $\text{Ca}$ が溶解し補充される。これと共に、分離壁4より内側の熔融 $\text{CaCl}_2$ 液上へ、還元剤供給管2から熔融 $\text{Ca}$ 液が補充される。

## 【0077】

かくして、反応容器1内で金属 $\text{Ti}$ が連続的に製造される。分離壁4より内側では、 $\text{Ca}$ が溶解した熔融 $\text{CaCl}_2$ 液を用い、その熔融 $\text{CaCl}_2$ 液中の $\text{Ca}$ により還元反応を行うため、反応場が分離壁4より内側のほぼ全体に拡がり、 $\text{TiCl}_4$ の供給速度増大が可能になる。これを含めた種々の理由により、高純度の $\text{Ti}$ 粒が高効率に製造されることは前述したとおりである。

## 【0078】

ここで、分離壁4は、使用前の $\text{Ca}$ を多く含む熔融 $\text{CaCl}_2$ 液と、使用後の $\text{Ca}$ を殆ど含まない熔融 $\text{CaCl}_2$ 液との混合を阻止して、反応効率を高める。

## 【0079】

一方、分離工程では、反応容器1から熔融 $\text{CaCl}_2$ 液と共に抜き出された $\text{Ti}$ 粒が熔融 $\text{CaCl}_2$ 液から分離される。具体的には、その $\text{Ti}$ 粒を圧縮して熔融 $\text{CaCl}_2$ 液を絞り取る。更に、 $\text{Ti}$ 粒を洗浄する。分離工程で得られた熔融 $\text{CaCl}_2$ 液は、反応容器1から抜き出された熔融 $\text{CaCl}_2$ 液と共に、電解工程へ送られる。

## 【0080】

電解工程では、反応容器1及び分離工程から導入された熔融 $\text{CaCl}_2$ 液が電気分解により $\text{Ca}$ と $\text{Cl}_2$ ガスに分離される。 $\text{Ca}$ は反応容器1内へ戻される。ここで、 $\text{Ca}$ は $\text{CaCl}_2$ から完全分離する必要はない。 $\text{CaCl}_2$ と共に反応容器1内へ戻されても問題ない。反応容器1内では $\text{Ca}$ が溶解した $\text{CaCl}_2$ を使用するからである。この分離操作の容易さにより、 $\text{Ca}$ の電解製造コストが低減される。即ち、還元剤供給管2から反応容器1内へ補充される熔融 $\text{Ca}$ 液は、 $\text{CaCl}_2$ と混在した状態であってもよい。

## 【0081】

電解工程で発生した $\text{Cl}_2$ ガスは、塩化工程へ送られる。ここでは、 $\text{TiO}_2$ が塩化処理されることにより、 $\text{TiCl}_4$ が製造される。また、炭素粉末を併用することにより、副生する酸素が $\text{CO}_2$ の形で排出される。製造された $\text{TiCl}_4$ は、原料供給管6により反応容器1内に導入される。かくして、熔融塩である熔融 $\text{CaCl}_2$ 液の循環により、還元剤である $\text{Ca}$ 及び $\text{Cl}_2$ ガスがサイクルされる。即ち、実質的に $\text{TiO}_2$ 及び $\text{C}$ の補給だけで、金属 $\text{Ti}$ が連続的に製造される。

## 【0082】

熔融塩として、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ などの2元系混合熔融塩や、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ などの3元系混合熔融塩を用いて、低温還元及び低温電解を行うことが可能なことは、実施形態2の場合と同じである。

## 【0083】

図4は本発明の第4実施形態を示す金属 $\text{Ti}$ 製造装置の構成図である。第4実施形態は、還元剤供給管2を反応容器1の下部に設け、その下部から分離壁4の内側へ $\text{Ca}$ を供給する点が、第3実施形態と相違する。

## 【0084】

この実施形態では、還元剤である熔融 $\text{Ca}$ 液が、熔融 $\text{CaCl}_2$ 液との比重差により分

離壁 4 の内側を下から上へ浮上する。この浮上過程で  $\text{Ca}$  が  $\text{CaCl}_2$  に溶解するため、 $\text{Ca}$  の溶解効率が上がる。浮上した溶融  $\text{Ca}$  は、溶融  $\text{CaCl}_2$  液の上に溜まり、下の溶融  $\text{CaCl}_2$  液へ  $\text{Ca}$  を溶解させる。

**【0085】**

反応容器 1 内に供給される  $\text{Ca}$  が、金属  $\text{Ca}$  (溶融  $\text{Ca}$  液) 単体のみならず、これが  $\text{CaCl}_2$  と混在した状態でもよいことは、実施形態 3 の場合と同じである。また、溶融  $\text{CaCl}_2$  液に代えて  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合溶融塩などを使用できることも、前述したとおりである。

**【0086】**

図 5 は本発明の第 5 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

**【0087】**

第 5 実施形態では、第 3 及び第 4 実施形態と比較して原料供給管 6 の位置が異なる。即ち、第 3 及び第 4 実施形態では、原料供給管 6 が  $\text{TiCl}_4$  を容器内中心部に供給する構成になっているが、第 5 実施形態では、分離壁 4 より内側の中心から偏った位置に  $\text{TiCl}_4$  を供給する構成になっている。

**【0088】**

この構成によれば、分離壁 4 の内側で  $\text{TiCl}_4$  ガスのガスリフトによる対流が溶融  $\text{CaCl}_2$  液に生じる。この  $\text{CaCl}_2$  の対流により、 $\text{CaCl}_2$  への  $\text{Ca}$  の溶解が促進され、溶解効率が上がる。

**【図面の簡単な説明】****【0089】**

【図 1】 本発明の第 1 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

【図 2】 本発明の第 2 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

【図 3】 本発明の第 3 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

【図 4】 本発明の第 4 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

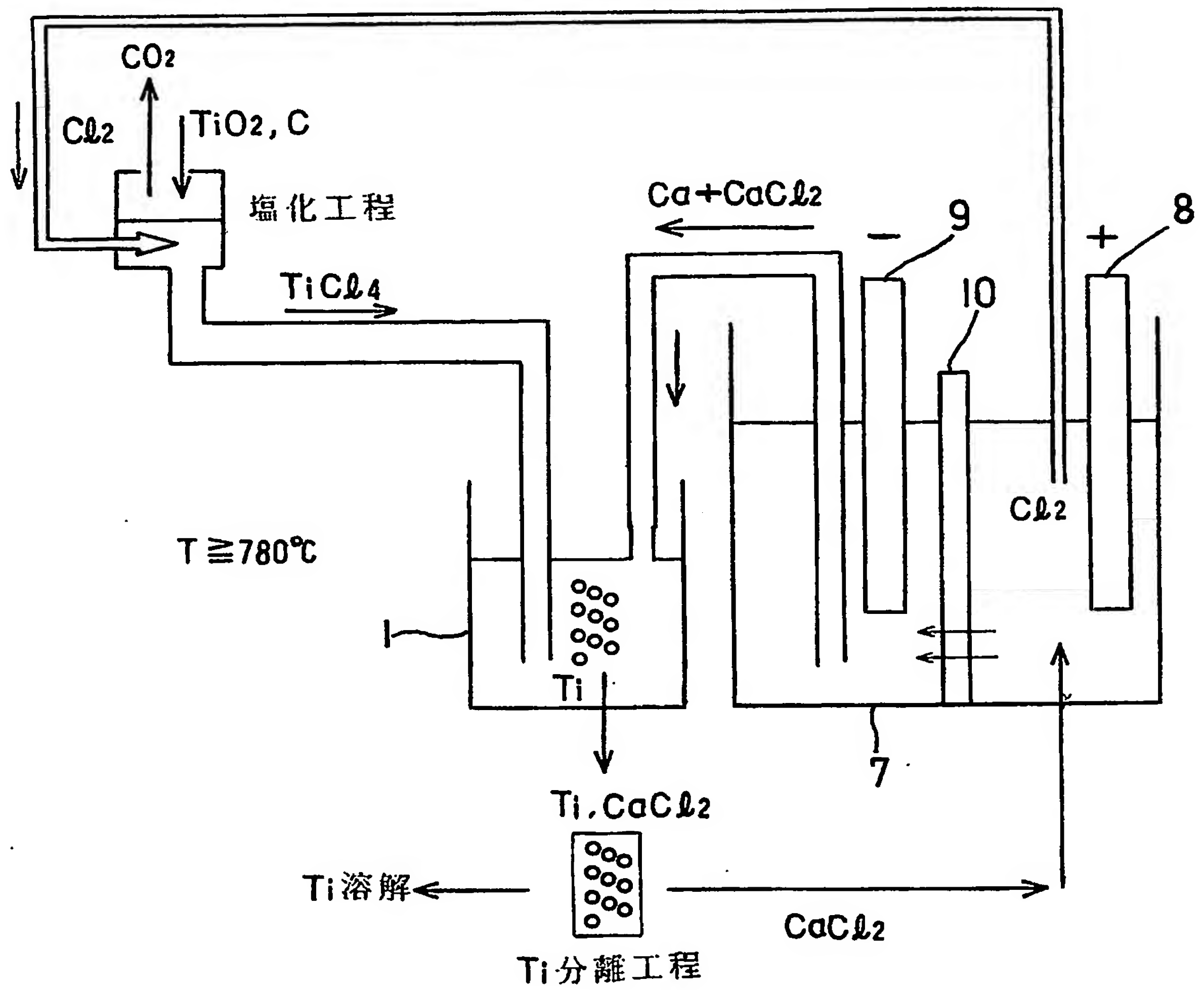
【図 5】 本発明の第 5 実施形態を示す金属  $\text{Ti}$  製造装置の構成図である。

【図 6】  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合溶融塩における混合比率と融点の関係を示すグラフである。

**【符号の説明】****【0090】**

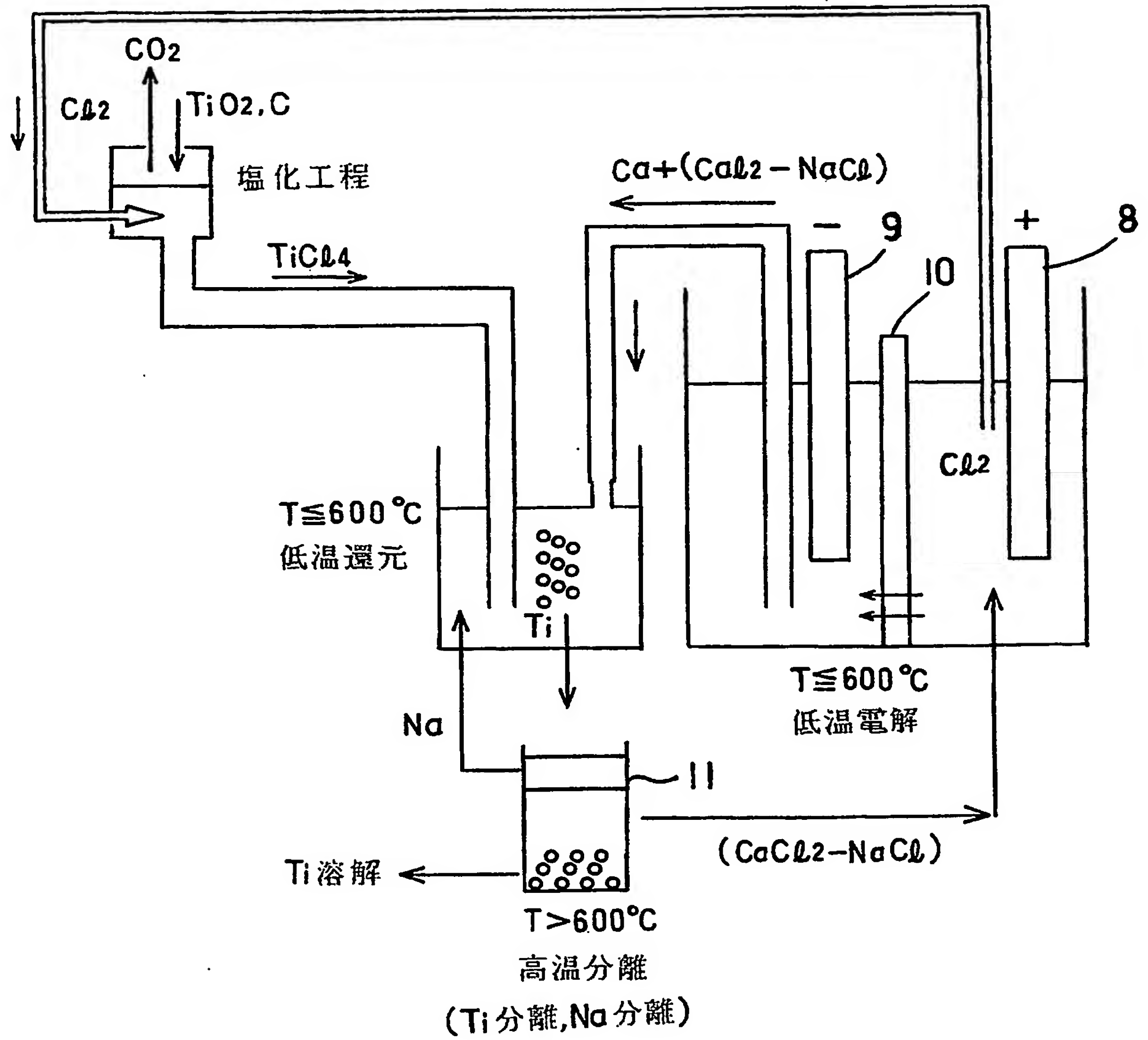
- 1 反応容器
- 2 還元剤供給管
- 3  $\text{Ti}$  排出管
- 4 分離壁
- 5 溶融塩排出管
- 6 原料供給管
- 7 還元槽
- 8 陽極
- 9 陰極
- 10 隔膜
- 11 分離槽

【書類名】 図面  
【図 1】

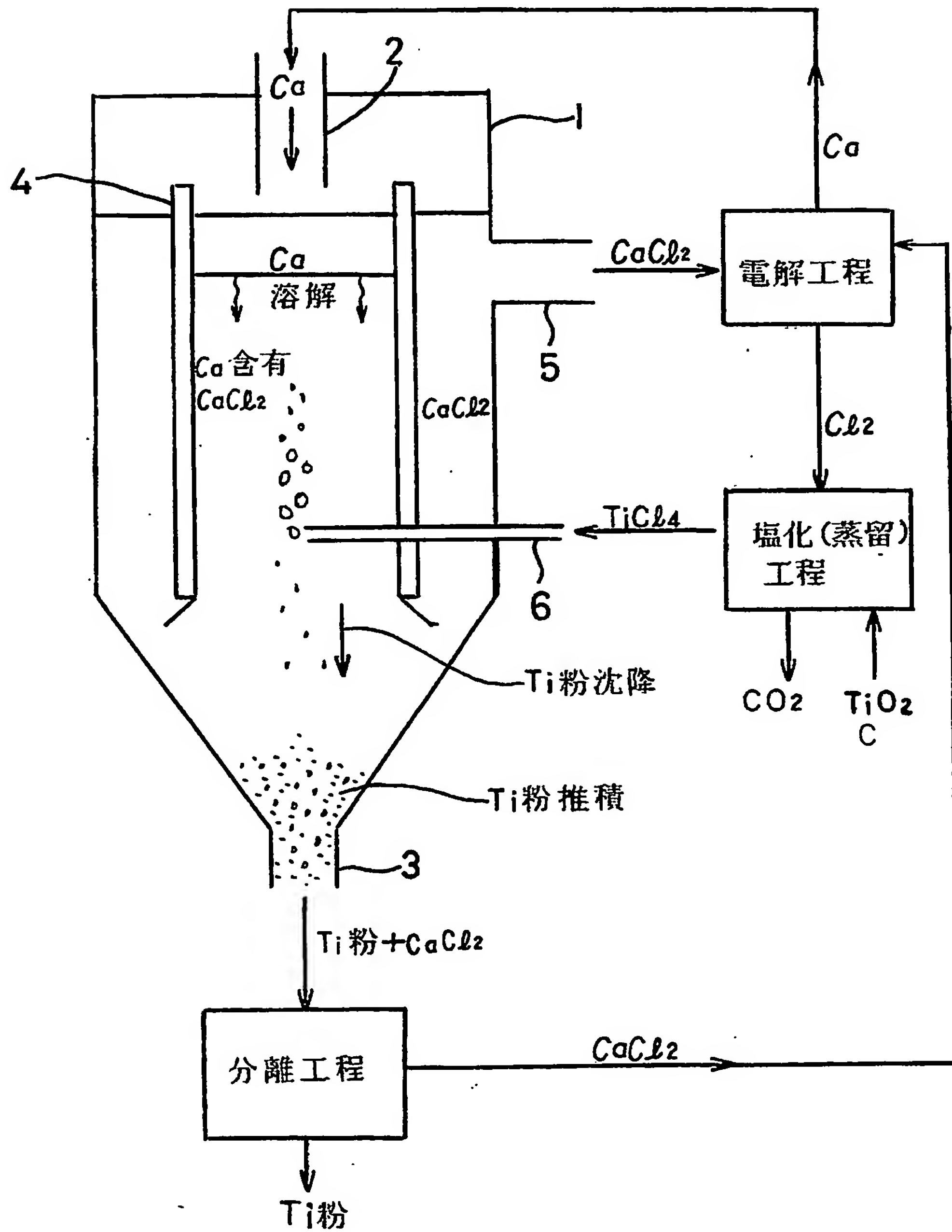




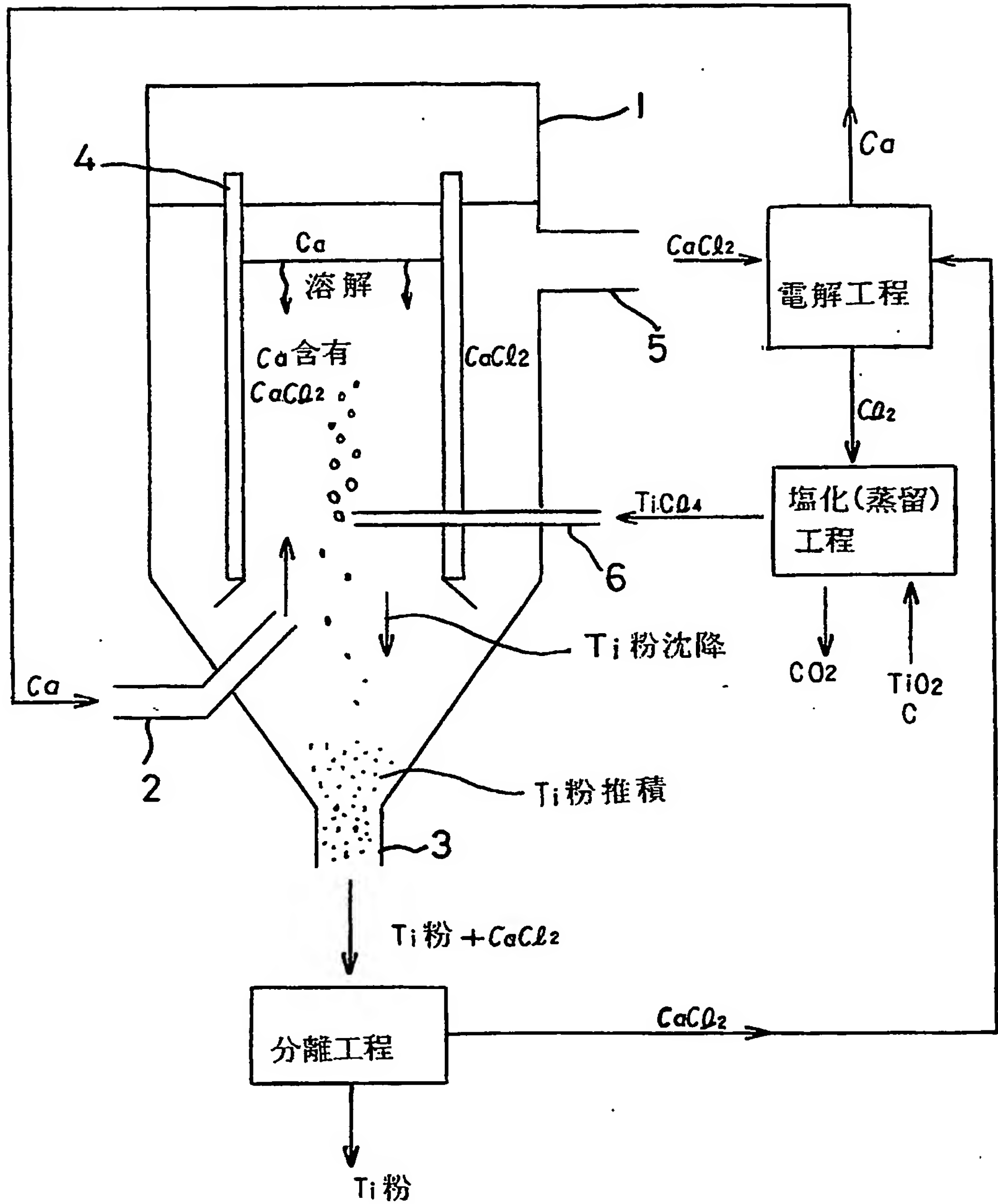
【図 2】



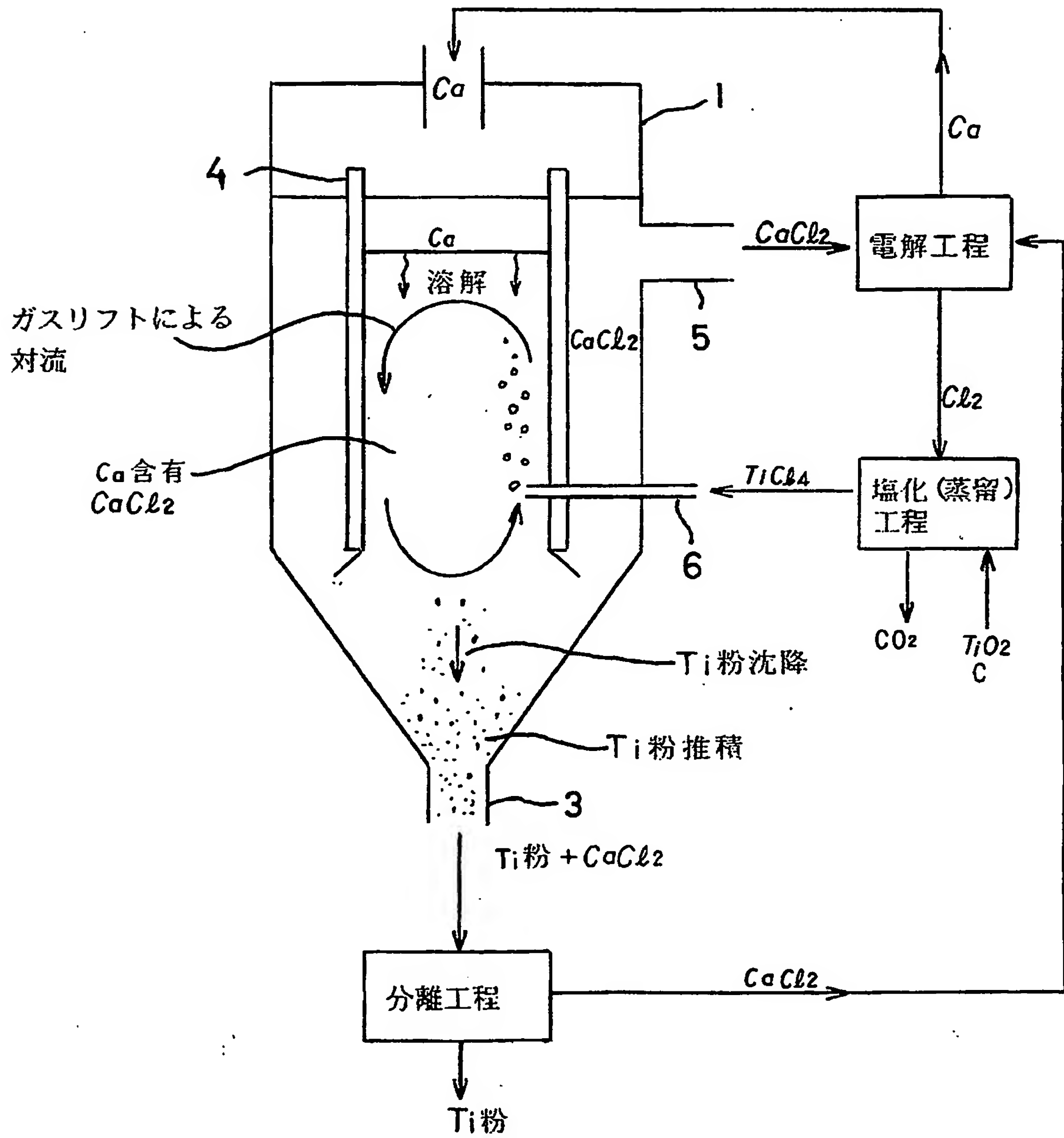
【図 3】



【図 4】

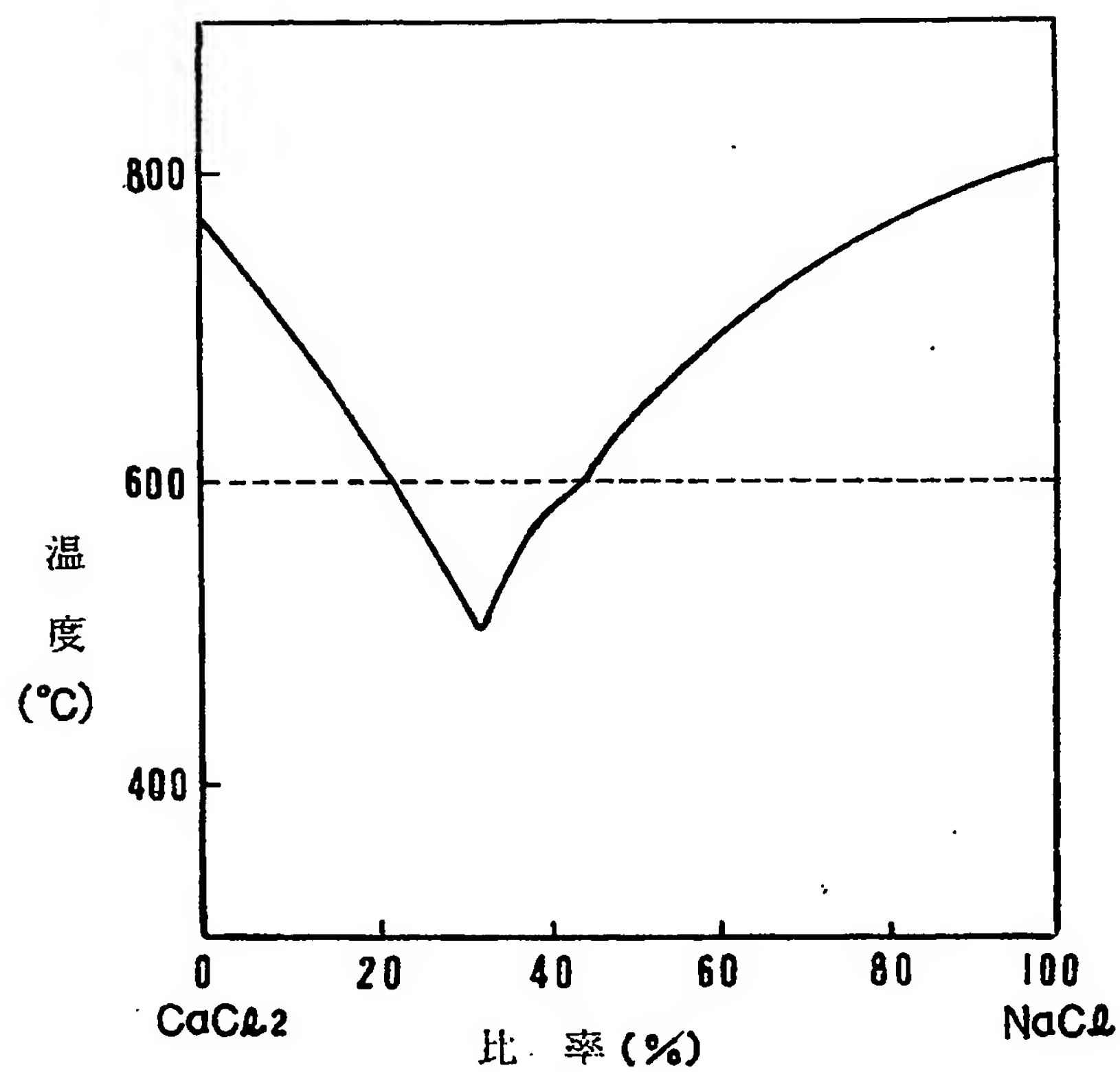


【図 5】





【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $TiCl_4$  を  $Mg$  により還元するクロール法より、高能率に金属  $Ti$  を製造する。

【解決手段】  $CaCl_2$  を含みかつ  $Ca$  が溶解した熔融塩を反応容器 1 内に保持する。反応容器 1 内の熔融塩中に、 $Ti$  原料である  $TiCl_4$  のガスを供給する。熔融塩中において、 $TiCl_4$  が熔融塩中の溶解  $Ca$  により、反応容器 1 内の広い領域で還元され、粒子状の金属  $Ti$  が効率的に生成される。生成した  $Ti$  粒は、凝集せずに沈降して容器底部に堆積し、逐次容器外へ排出される。 $Ti$  生成に使用された後の、 $Ca$  が消費された熔融塩を電解槽 7 へ送り、熔融塩の電気分解により  $Ca$  を生成補充した後に、反応容器 1 へ戻す。熔融塩の循環及びその過程での  $Ca$  濃度の操作により、 $Ca$  を独立して取り出すことなく、また  $Ca$  を別途補充することもなく、経済的に金属  $Ti$  を製造する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 3 3 4 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 7 0 6 4 9 4 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社